ZUR KENNTNISS

DES

ORTHOCYMOL's

UND

SEINER DERIVATE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG I. B.

VON

CARL KNOBLOCH

AUS

BEUTHEN

(OBER-SCHLESIEN).

AGRIC. BIBL.

FREIBURG I. B.

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN.

1887.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550826_0068

Mit dem Namen Cymol bezeichnete man früher ausschliesslich den aromatischen Kohlenwasserstoff, welcher vom Benzol in der Weise sich ableitet, dass zwei Wasserstoffatome desselben durch eine Methyl- und eine Propyl-Gruppe ersetzt sind, welche in Para-Stellung zu einander stehen.

Im Jahre 1880 stellten aber Claus und Hansen[1]) synthetisch ein Methylpropylbenzol dar, welches die beiden Substituenten in Ortho-Stellung enthält, und gleichzeitig beschrieben Claus und Stüsser[2]) ein drittes gleichfalls synthetisch dargestelltes Methylpropylbenzol, welches die beiden Seitenketten in Meta-Stellung enthält.

Professor Claus schlug daher vor, den Namen Cymol auch auf diese neuen Kohlenwasserstoffe auszudehnen und alle drei als Ortho-, Meta- und Para-Cymol zu unterscheiden. Diese Bezeichnungsweise dürfte inzwischen wohl zu allgemeiner Geltung gekommen sein, und daher

[1]) Berl. Ber. **13**, 897.
[2]) Berl. Ber. **13**, 899.

ist der Name „Cymol“ schlechtweg, womit man noch hin und wieder das Para-Methylpropylbenzol bezeichnet, welches am längsten bekannt und wegen seiner nahen Beziehung zum Campher, seinem Vorkommen im Samenöl vom Cuminum-Cyminum u. s. w. am genauesten studirt ist, zu vermeiden.

Die erwähnten drei Cymole enthalten alle die normale Propylgruppe; es sind aber auch Kohlenwasserstoffe dargestellt worden, die bei sonst gleicher Constitution den Iso-Propylrest enthalten.

Von den Letzteren, die man nach dem Vorschlag von Claus als Isocymole zu bezeichnen hat, sind bis jetzt nur das Meta- und das Para-Isocymol bekannt, während das Ortho-Derivat mit dem Isopropylrest noch nicht dargestellt worden ist.

Von dem Ortho-Methylnormalpropylbenzol sind zuerst von Hansen[1]), später von Günther[2]) und zuletzt von Dyckerhoff[3]) Derivate dargestellt und nach verschiedenen Richtungen hin untersucht worden. Herr Professor Claus veranlasste mich nun, diese Untersuchungen aufzunehmen und nach andern Seiten hin unsere Kenntnisse dieses interessanten Kohlenwasserstoffes zu vervollständigen. Vor Allem war mein Bestreben darauf gerichtet, die Monobromderivate des Cymols, von denen die Theorie vier Stellungsisomere voraussehen lässt, zu erhalten, zu welchem Zwecke ich mich — wie in Nachfolgendem dargethan ist — genöthigt sah, von den Sulfonderivaten auszugehen.

Das Ortho-Cymol selbst stellte ich auf dem Wege der Fittig'schen Synthese, welche schon Hansen angewandt hatte, dar; doch mit günstigem Erfolge nur unter Innehaltung etwas anderer Bedingungen, welche im Folgenden zunächst erwähnt werden sollen.

---

[1]) Inaugur.-Dissert. Freiburg 1880; s. auch Berl. Ber. 13, 897.
[2]) Inaugur.-Dissert. Freiburg 1884.
[3]) Inaugur.-Dissert. Freiburg 1886.

Darstellung des Ortho-Cymols.

Das Prinzip der Darstellung dieses Kohlenwasserstoffes lässt sich in folgender Gleichung ausdrücken:

$$C_6H_4\begin{cases}CH_3\,(1)\\Br\,(2)\end{cases} + C_3H_7Br + 2\,Na = C_6H_4\begin{cases}CH_3(1)\\C_3H_7(2)\end{cases} + 2\,NaBr.$$

Unerlässliche Bedingung zu dieser Synthese ist also ein chemisch reines Ortho-Bromtoluol, welches ganz frei von der Para-Verbindung sein muss. Da mir keine chemische Fabrik ganz para-freies Orthobromtoluol liefern konnte, so sah ich mich genöthigt, das käuflich (von Th. Schuchardt in Görlitz) bezogene Produkt von dem beigemengten Para-Bromtoluol zu befreien. Es geschah dies nach der zuerst von Longuinine[1]) angewandten und etwas modificirten Methode, welche darauf beruht, dass Orthobromtoluol in verdünntem Zustande (z. B. in Lösung von Petroläther) von metallischem Natrium bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen wird, während das Parabromtoluol unter diesen Bedingungen in Para-Ditolyl übergeführt wird, von welchem das o-Bromtoluol dann leicht durch Fractioniren zu trennen ist.

Doch geht dieser Prozess sehr langsam von statten, und um ihn zu beschleunigen und andererseits die absolute Gewissheit zu haben, dass alles Para-Bromtoluol zerstört ist, ist es besser, wenn blankes Natrium in der Lösung nicht oder kaum noch verändert wird, die Mischung kurze Zeit am Rückflusskühler zu kochen.

[1]) Berl. Ber. 4, 514.

Es ist natürlich dabei unvermeidlich, dass auch das Ortho-Bromtoluol theilweise angegriffen und in Ortho-Ditolyl übergeführt wird, sodass nach dem Fraktioniren die Ausbeute an absolut reinem Orthobromtoluol aus dem käuflichen durchaus nicht befriedigend ist.

Das Ortho-Bromtoluol siedet bei 182—183°.

Das weiter zur Synthese meines Kohlenwasserstoffes nöthige Normal-Propylbromid konnte ich dagegen aus der Fabrik von Kahlbaum in Berlin hinlänglich rein erhalten.

Bei der Darstellung des Ortho-Cymols wandte ich erst die Mengenverhältnisse an, welche Dyckerhoff[1]) in Anwendung gebracht hatte. Derselbe beschreibt die Reaction in Uebereinstimmung mit Hansen[2]) sowie Günther[3]) als überaus unregelmässig verlaufend, indem dieselbe bald sofort begann, bald wieder erst nach längerer Zeit eintrat, dann aber meist sehr stürmisch wurde.

Da ich diese Angaben bei Innehaltung bestimmter Bedingungen nicht bestätigen kann, vielmehr die Reaction dann stets als eine glatte und regelmässig verlaufende fand, so will ich nachfolgend meine Erfahrungen in dieser Sache mittheilen.

Ich wandte anfangs 30 gr. Orthobromtoluol und 35 gr. Propylbromid an. Zuerst wurde etwas mehr als die berechnete Menge Natrium in Scheiben geschnitten, mit absolutem Aether gewaschen und in einen Kolben gethan, in welchen sich 50 Ccm. absoluter (wasser- und alkohol-freier) Aether befanden. Der Kolben war mit Rückflussvorrichtung versehen und wurde in ein geräumiges Wasserbad gestellt, welches zur Regulirung der Temperatur mit kaltem Wasser, das nöthigenfalls durch Eisstücke auf

[1]) Dess. Dissert. pag. 8.
[2]) S. seine Dissert pag. 14
[3]) Desgl. pag. 11

der richtigen Temperatur gehalten werden konnte, gefüllt war.

Nachdem anzunehmen war, dass der Aether sowie das Natrium genug kalt waren, wurde das Gemenge von Bromtoluol und Propylbromid eingegossen. Die Reaction machte sich jedesmal bald dadurch bemerkbar, dass sich das Natrium mit einer blauen Kruste überzog, welche höchstwahrscheinlich aus Natriumbromür Na_2Br besteht.

Wenn die Temperatur des umgebenden Wasserbades auf 10—14° C. gehalten wird, was im Winter durch blosses Wasser, im Sommer durch hin und wieder zugesetzte Eisstücke leicht zu erreichen ist, bleibt die Reaction immer eine ganz allmälig und stetig vor sich gehende. Wenn die Temperatur des Wasserbades auf etwa 18° C. gestiegen war, so war allerdings die ätherische Lösung in's Sieden gerathen, doch konnte dann noch durch Eiskühlung die Reaction wieder zu normalem Verlauf gebracht werden.

Nachdem ich mehrmals die oben angeführten Mengenverhältnisse in Arbeit genommen hatte, versuchte ich es auch mit den doppelten Quantitäten und nahm also bei weiteren Darstellungen 60 gr. Bromtoluol, 70 gr Propylbromid und 25 gr. Natrium (die theoretisch nöthige Menge beträgt hierbei 22,16 gr. Natrium), als Verdünnungsmittel 100 C. C. absoluten Aether. Die Reaction trat dabei wohl etwas rascher ein, doch war der Verlauf auch durchaus normal.

Noch grössere Quantitäten auf einmal in Arbeit zu nehmen, scheint indessen nicht rathsam zu sein; wenigstens erhielt ich bei einem solchen Versuche ein ungünstiges Resultat.

Ein solches bekam ich auch dann, als ich im Winter einmal den Versuch machte, die Kühlung durch Wasser durch Luftkühlung zu ersetzen. Trotzdem die Temperatur der Luft nur 0° betrug, erhielt ich doch

dasselbe Resultat wie Dyckerhoff,[1]) indem der Aether vollständig entwich und der Kolbeninhalt verharzte. Jedenfalls ist der Grund dieser Erscheinung ein rein mechanisch-thermischer; die Luft ist ein zu schlechter Wärmeleiter, als dass sie die durch die Reaction in jedem Fall entbundene Wärme genügend rasch von den Kolbenwänden ableiten könnte. — Die Reaction war in jedem Fall über Nacht vollendet, was man an dem gänzlichen Zerfall des Natriums zu einem grünlich-blauen Pulver erkennt. Dasselbe wird an der Luft weiss, indem das unbeständige Natriumbromür sich zersetzt:

$$2\,Na_2Br + H_2O + O = 2NaBr + 2NaOH.$$

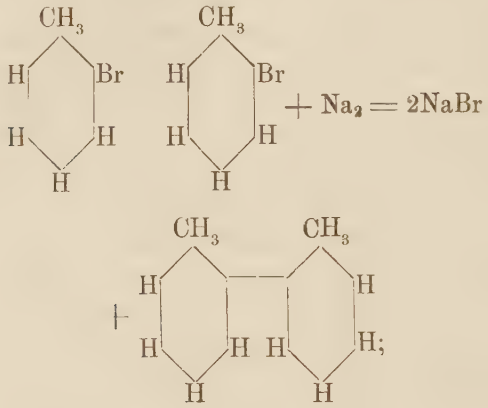
Das Pulver wurde abfiltrirt und mit absolutem Aether gewaschen. Das Filtrat erwies sich aber als noch nicht bromfrei, was daher rührt, dass das Bromtoluol nicht vollständig in Reaktion geht, wie schon Hansen[2]) beobachtete. Es ist deshalb nöthig, den Aether und die entstandenen niedrig siedenden Kohlenwasserstoffe abzudestilliren und den Rückstand mehrere Stunden mit metallischem Natrium in Siedehitze zu digeriren, bis eine abfiltrirte Probe, mit der Kupferoxydperle untersucht, keine Bromreaction mehr zeigt, also nun frei von Bromtoluol ist.

Alsdann kann erst zum Fractioniren des Produktes geschritten werden. Neben der Hauptreaction (s. p. 7.) treten auch secundäre Prozesse ein. Indem aus zwei Molekülen Propylbromid das Brom durch Natrium entfernt wird, entsteht einerseits das bei 69° C. siedende normale Hexan:

$$2C_3H_7Br + Na_2 = \begin{matrix} C_3H_7 \\ | \\ C_3H_7 \end{matrix} + 2NaBr;$$

[1]) Dessen Dissert. pag. 10.
[2]) Dessen Dissert. pag. 16.

Andererseits werden auch zwei Moleküle Bromtoloul in gleicher Weise zersetzt:



Es bildet sich also Ortho-Ditolyl. Jedenfalls entstehen aber auch noch andere Kohlenwasserstoffe.

Es war deshalb ein genaues Fractioniren der Flüssigkeit unerlässlich. Nachdem der letzte Rest von Aether sowie das Hexan fort waren, stieg das Thermometer rasch bis auf 140 °C., von da ab langsam und stetig bis auf 179 ° C. Die Hauptmenge der Flüssigkeit ging zwischen 179 C. und 184 ° C. über und lieferte ein zur Darstellung von Derivaten jedenfalls genügend reines o-Cymol.

Von 378 gr. reinem o-Bromtoluol erhielt ich bei der ersten Darstellung 169,5 gr. reines o-Cymol, was 57,23 % der theoretischen Ausbeute entspricht, wobei der Rechnung das angewandte Bromtoluol zu Grunde gelegt ist. Doch gelang es mir bei einer späteren Darstellung bis auf 65 % der theoretischen Ausbeute zu kommen.

Mono-Bromirung des Ortho-Cymols.

Die Bromirung des Kohlenwasserstoffes ist schon von Günther[1]), sowie später von Dyckerhoff[2]) unternommen worden. Beide erhielten ein Mono-Bromderivat, dem Günther den Siedepunkt 240 – 241° C., Dyckerhoff einen solchen von 243 ° C. zuschreibt. Da indessen Beide mit verhältnissmässig kleinen Mengen arbeiteten, bei welchen eine genaue Siedepunktsbestimmung oft nicht möglich ist, so veranlasste mich Herr Professor Claus, nochmals die Monobromirung des Ortho-Cymols zu studiren.

Um nun ein entscheidendes Resultat zu erhalten, wandte ich gleich 50 gr. Cymol an und nahm die Bromirung, um die etwaige Entstehung von Dibromderivat möglichst zu vermeiden, in einem Verdünnungsmittel vor. Als solches wählte ich Chloroform. Das Cymol wurde in etwa der doppelten Menge Chloroform gelöst, mit Eisenpulver als Halogenüberträger versetzt und das Brom, welches im gleichen Volumen Chloroform gelöst war, tropfenweise zugegeben.

Auf 50 gr. Cymol sind theoretisch 59,7 gr. Brom nöthig:

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_3\\C_3H_7\end{matrix} + Br_2 = C_6H_3\begin{matrix}CH_3\\Br\end{matrix} - C_3H_7 + HBr.$$

Es ist gut, während der Reaction zu kühlen. Die Entwicklung von Bromwasserstoff war nach kurzer Zeit

[1]) Dessen Dissertation, pag. 21.

[2]) Desgleichen, pag. 16.

bemerkbar. Nachdem alles Brom zugefügt war, wurde die Flüssigkeit 24 Stunden sich selbst überlassen, dann mit Natronlauge zur Beseitigung der Bromwasserstoffsäure geschüttelt und nach dem Abdestilliren des Chloroforms das Bromcymol mit Wasserdampf destillirt.

Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium wurde es fraktionirt. Dabei zeigte sich aber stets eine Entwicklung von Bromwasserstoff und zugleich färbte sich bald der Kolbeninhalt dunkel. Es rührt dies davon her, dass das Brom, wenn auch in geringer Menge, die Seitenketten bromirt. Diese Produkte zerfallen bei der Destillation zum Theil unter Entwicklung von Bromwasserstoff in harzige Körper, welche die dunkle Färbung veranlassen.

Man kann diese Bromprodukte durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge zersetzen; leichter und rascher geschieht dies aber, wenn man über festes Aetzkali destillirt, wozu natürlich eine Retorte aus Metall angewandt werden muss.

Nach nur einmaliger Destillation über Aetzkali aus einer kupfernen Retorte war das Destillat vollkommen frei von Bromwasserstoff und den Nebenprodukten; und nach mehrmaligem Fraktioniren erhielt ich das Brom-o-Cymol als farblose, zwischen 220 und 243 °C. siedende Flüssigkeit von angenehm anisartigem Geruch.

Der Hauptantheil ging etwa bei 238—242 °C. über, doch gelang es mir trotz sorgfältig vorgenommener fraktionirter Destillation keineswegs, constant siedende Produkte daraus zu isoliren, indem der Siedepunkt von 220 ° an immer langsam und stetig stieg, ohne irgend an bestimmten Temperaturgraden zu verweilen.

Trotzdem schon Günther und später Dyckerhoff durch sorgfältige Analysen das Produkt als ein Monobromderivat des Cymols festgestellt hatten, führte auch ich noch eine Brombestimmung nach Carius aus:

0,4774 gr. gaben 0,4198 gr. Ag Br,
entsprechend 37,41 % Br.
Die Formel $C_{10} H_{13} Br$ verlangt 37,56 % Br.

Des Siedepunktes wegen lag nun die Vermuthung nahe, dass das erhaltene Bromcymol ein Gemenge zweier oder mehrerer Isomerer ist.

Um hierüber Gewissheit zu erlangen, oxydirte ich das Oel mit verdünnter Salpetersäure und zwar das eine Mal im Kolben mit Rückflusskühler, ein anderes Mal durch mehrstündiges Erhitzen im Einschlussrohr auf ca. 180—190 °C. Nach Beendigung der Reactionen wurden aus beiden Flüssigkeiten mit starker Salzsäure zwei Säuren abgeschieden, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser und zuletzt durch Sublimation gereinigt wurden.

Die nach beiden Methoden erhaltene Säure, welche allen physikalischen Kennzeichen und ihrer Entstehungsweise zufolge gebromte Toluylsäure ist, zeigte einen unkonstanten Schmelzpunkt. Es war deutlich bei der Bestimmung desselben zu erkennen, dass hier ein Gemenge **zweier** Säuren vorliegt, indem ein Theil der Substanz immer unter 120 °C. geschmolzen war, während der andere Theil weit höheren Schmelzpunkt zu haben schien.

Unzweifelhaft ist also das durch direktes Bromiren des o-Cymols erhaltene gebromte Product ein Gemisch zweier isomerer Bromcymole. Da es mir nun nicht gelang, dieselben durch Fractioniren scharf zu trennen, so musste ich mich nach anderen Mitteln und Wegen umsehen, um zu den isomeren Bromcymolen zu kommen.

Von den bisher bekannten Derivaten des o-Cymols sind am bestimmtesten die beiden Sulfonsäuren durch die grosse Verschiedenheit ihrer Barytsalze charakterisirt. Herr Professor Claus bestimmte mich daher, die Sulfonsäuren zum Ausgangspunkte der Darstellung anderer Derivate, insbesondere auch der Bromcymole zu wählen.

Wie Kelbe[1]) zuerst fand, werden aromatische Sulfonsäuren durch Behandeln mit Brom in wässeriger Lösung häufig in der Art zersetzt, dass die Sulfongruppe eliminirt und zu Schwefelsäure oxydirt wird, während Brom an deren Stelle tritt. Bezeichnet man mit R irgend ein organisches Radikal, so lässt sich der Prozess so formuliren:

$$R SO_3H + H_2O + Br_2 = R Br + H_2SO_4 + H Br.$$

Es war daher in dieser Reaction ein Weg gegeben, aus den Sulfonsäuren des o-Cymols zu den Bromderivaten von gleicher Stellung zu gelangen, wozu ich vorerst die beiden beim Sulfoniren des Cymols entstehenden Sulfonsäuren in hinreichenden Mengen darzustellen genöthigt war.

[1]) Annalen 210, 48.

Sulfonirung des o-Cymols.

Dieselbe ist schon von Hansen studirt worden. Seine Angaben betreffs der Entstehungs-Bedingungen, welche vorzugsweise die Bildung der einen oder der anderen Säure veranlassen[1]), kann ich insofern bestätigen, als bei höherer Temperatur überwiegend die β-Verbindung sich bildet.

Hansen hat die Sulfonirung nur mit gewöhnlicher Schwefelsäure vorgenommen. Da dieselbe aber für die Darstellung grösserer Mengen zu langsam einwirkt, sulfonirte ich bei späteren Versuchen mit rauchender Schwefelsäure. Ich machte dabei die Beobachtung, dass letztere vorwiegend zur Bildung der β-Sulfonsäure Veranlassung gibt, schon wenn die Schwefelsäure in der Kälte und ganz allmälig einwirkt, und dass, wenn dieselbe in der Wärme zugefügt wird, sogar ganz ausschliesslich die β-Sulfonsäure und keine Spur der das gut krystallisirende und wohl kaum zu übersehende Barytsalz gebenden α-Sulfonsäure entsteht.

Das letzterwähnte Salz wurde in prachtvoll perlmutterglänzenden Krystallen zuerst ausgeschieden erhalten, während der o-Cymol-β-sulfonsaure Baryt sich, erst nachdem die Lösung sehr stark concentrirt war, als rein weisse gelatinös aussehende Masse abschied, welche nach dem Trocknen ein traganth-ähnliches Aussehen hat und selbst unter dem Mikroskope keine Spur von krystallinischer Beschaffenheit erkennen lässt.

[1]) Dessen Dissertation, pag. 26.

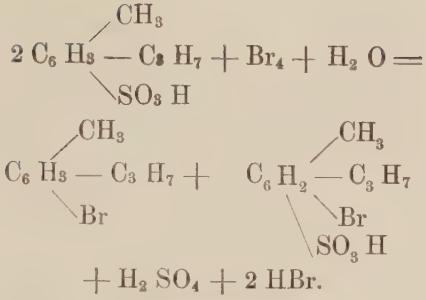
Einwirkung von Brom auf die o-Cymol-β-Sulfonsäure.

Eine genügende Menge des β-sulfonsauren Barytsalzes wurde nach sorgfältigem Entwässern genau gewogen und mit der berechneten Menge Schwefelsäure zersetzt. Das Filtrat lieferte nach dem Eindampfen die freie Sulfonsäure als Syrup.

Da dieselbe sehr hyproskopisch ist und ich beim nachfolgenden Bromiren doch mit berechneten Mengen arbeiten musste, so sah ich mich genöthigt, die Sulfonsäure im Vacuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz zu trocknen.

Zur Bromirung wurden abgewogene Mengen der Säure in Wasser, das berechnete Brom in concentrirter Salzsäure gelöst und in einzelnen Portionen während mehrerer Stunden zugefügt, wobei die Temperatur auf ca. 60 °C. gehalten wurde. Diese Temperatur habe ich als die geeignetste für die Bromirung dieser Säure gefunden; unterhalb derselben geht die Reaction zu langsam vor sich, ja es scheint manchmal eine solche gar nicht stattzufinden.

Bei Anwendung von 81 gr. Sulfonsäure, welche in 1 Lt. Wasser gelöst waren, und bei Innehaltung der angegebenen Temperatur, ist die Reaction innerhalb 24 Stunden vollendet und die zugesetzten 60,5 gr. Brom (die Theorie erfordert 60,39 gr.) sind vollständig absorbirt. — Die Reaction verläuft nach zwei Richtungen; einmal verdrängt ein Atom Brom die Sulfonsäuregruppe, welche dabei zu Schwefelsäure oxydirt wird, dann aber substituirt ein weiteres Brom Wasserstoff in der Sulfonsäure, so dass man eine gebromte Sulfonsäure erhält:



β-Brom-o-Cymol.

Das bei der im Vorstehenden beschriebenen Reaction gebildete Bromcymol — ich nenne es vorläufig β-Bromcymol nach seiner Bildung aus der β-Sulfonsäure — setzte sich als Oel unter dem Wasser ab und konnte durch einen Scheidetrichter leicht von demselben getrennt werden. Es wurde mit Wasser gewaschen und mit Potasche getrocknet, wodurch die letzten Spuren etwa anhängender Brom- und Chlorwasserstoffsäure jedenfalls entfernt wurden.

Beim ersten Destilliren zeigte es unconstanten Siedepunkt und entwickelte Bromwasserstoffsäure, sich dabei dunkel färbend, was jedenfalls auch hier von in der Seitenkette bromirten Derivaten herrührt. Ich war desshalb auch diesmal genöthigt, das Produkt über Aetzkali zu destilliren. Nach nochmaligem Fraktioniren erhielt ich dann das β-Brom-Cymol als farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, welche constant von 242—243 ° C. siedete.

Die Brombestimmung mit Salpetersäure im Einschlussrohr lieferte folgende Zahlen:

I.

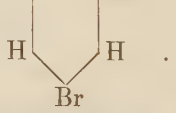
0,2879 gr. Bromcymol gaben 0,2529 gr. Ag Br.

II.

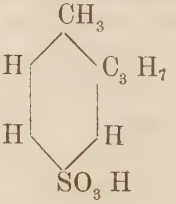
0,3523 gr. Bromcymol gaben 0,3110 gr. Ag Br.

Berechnet:	Gefunden:
37,56 % Br	I. 37,38 % II. 37,57 %

Zum Nachweise der Stellung des Bromatomes im β-Brom-o-cymol oxydirte ich dasselbe mit Salpetersäure. Zu dem Behufe wurden einige Gramm mit verdünnter Salpetersäure (1,1 spec. Gew.) im geschlossenen Rohr in bekannter Weise erhitzt, nach Beendigung der Reaction die entstandene Säure abgeschieden und durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt. Nach dem Trocknen auf Thon zeigte sie den Schmelzpunkt 118—119 ° C. (uncorr.) und da sie auch in allen physikalischen Eigenschaften, ihren Löslichkeitsverhältnissen u. s. w. mit der von Claus und Pieszcek[1]) dargestellten Bromorthotoluylsäure sich identisch erwies, so folgt, — da die genannten Forscher für diese Bromtoluylsäure wohl mit Recht die Stellung $CH_3 : CO_2H : Br = 1 : 2 : 4$ annehmen — daraus wohl mit aller Bestimmheit für das β-Brom-o-Cymol die Struktur:



Demgemäss würde auch, da bei der Verdrängung der Sulfongruppe in wässeriger Lösung durch Brom, eine molekulare Umlagerung so gut wie ausgeschlossen ist, der o-Cymol-β-Sulfonsäure die Konstitution:

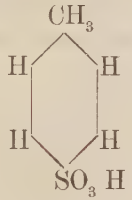


beizulegen sein.

[1]) Berl. Ber. 19, 3088.

Es steht übrigens dieses Ergebniss sehr gut im Einklang mit der Thatsache, dass beim Sulfoniren des Cymols sich in weit überwiegender Menge die β-Sulfonsäure bildet, indem ja bekanntlich das Orientirungsvermögen der Methylgruppe das der Propylgruppe bei Weitem zu überwiegen pflegt und andererseits die Para-Stellung zu der orientirenden Atomgruppe, wenn diese Alkyl ist, die bevorzugte ist.

Auch die Thatsache, dass sich beim Sulfoniren des Cymols in der Wärme überwiegend, ja manchmal ganz ausschliesslich, die β-Sulfonsäure bildet, findet bei Annahme der obigen Formel ein Analogon in der von Chrustschoff[1]) gefundenen Thatsache, dass beim Sulfoniren des Toluols in höherer Temperatur ausschliesslich die Toluol-p-Sulfonsäure:



entsteht. —

Brom-o-Cymol-β-Sulfonsäure.

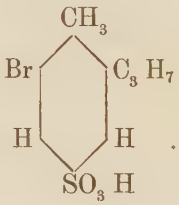
Die wässerige Flüssigkeit von der Bromirung der o-Cymol-β-Sulfonsäure enthält die durch Eintritt eines Bromatomes für Wasserstoff entstandene Brom-o-Cymol-β-Sulfonsäure.

Zur Gewinnung derselben wurde die Flüssigkeit auf dem Wasserbade unter erneutem Zusatz von Wasser so

[1]) Berichte 7, 1167.

oft eingedampft, als noch Bromwasserstoffsäure und Salzsäure entwichen, dann mit Bariumcarbonat neutralisirt und das Filtrat zur Trockne verdunstet. Aus dem Barytsalz erhält man durch genaues Ausfällen mit Schwefelsäure die freie Brom-o-Cymol-β-Sulfonsäure. Dieselbe bildet einen braunen Syrup, und es gelingt auf keine Weise, sie krystallisirt zu erhalten. Sie ist in Wasser und Alkohol in jedem Verhältniss löslich.

Was die Stellung des Bromes in dieser Säure betrifft, so ist dieselbe leicht vorauszusagen, da die beiden bezüglich der Orientirung vor Allem in Betracht kommenden Atomgruppen, nämlich der Methylrest und die Sulfongruppe, dem eintretenden Brom denselben Platz anzuweisen bestrebt sein werden, nämlich die Ortho-Stellung zum Methyl, welche zugleich die Meta-Stellung zur Sulfongruppe repräsentirt. Die Konstitution der Brom-o-Cymol-β-Sulfonsäure entspricht also höchst wahrscheinlich dem folgenden Schema:



Brom-o-cymol-β-sulfonsaurer Baryt:

$$(C_{10}H_{12}BrSO_3)_2Ba + H_2O)$$

Dieses Salz wird durch Abdampfen seiner Lösung erhalten, da es aus derselben nicht oder nur bei Anwendung grösserer Mengen und ganz bestimmten Concentrationsverhältnissen auskrystallisirt. Es sind dann

aber die Krystalle so weich, dass sie schon beim Abfiltriren zerdrückt werden und dem unbewaffneten Auge als amorph erscheinen. Unter dem Mikroskop ist aber deutlich zu sehen, dass das Salz aus Aggregaten kleiner kurzer Prismen besteht. Es ist in Alkohol leicht löslich und krystallisirt beim Abkühlen daraus nicht aus.

Es enthält 1 Mol. Krystallwasser. — Analysen:

I. 0,5248 gr. lufttrockenes Salz gaben bei 120 ° C. getrocknet 0,0145 gr. Wasser ab.

II. 0,4850 gr. gaben 0,0121 gr. Wasserverlust.

Berechnet für $(C_{10}\,H_{12}\,Br\,SO_3)_2\,Ba + H_2O$
$= 2{,}44\ \%\ H_2O.$

Gefunden: I. 2,76 %. II. 2,50 %.

Der Barytgehalt wurde durch Abglühen mit Schwefelsäure bestimmt:

I. 0,3272 gr. wasserfreies Salz gaben 0,1045 gr. $BaSO_4$.

II. 0,4695 gr. krystallwasserfreies Salz gaben 0,1518 gr. $BaSO_4$.

Berechnet für $(C_{10}\,H_{12}\,Br\,SO_3)_2\,Ba$ (ohne Krystallwasser)
$= 19{,}00\ \%$ Ba.

Gefunden: I. 18,78 %. II. 19,00 %.

Brom-o-cymol-β-sulfonsaures Natrium:

$(C_{10}\,H_{12}\,Br\,SO_3\,Na + H_2O)$

Man kann dieses Salz durch genaues Ausfällen des vorhin beschriebenen Barytsalzes mit Natriumsulfat erhalten. Da es indessen besonders bei kleinen Mengen schwierig ist, den Sättigungspunkt richtig zu treffen und das entstandene Natriumsalz seiner gleichen Löslichkeit wegen weder von etwa überschüssigem Barytsalz noch

von überschüssigem Natriumsulfat zu trennen ist, so zog ich es sowohl bei diesem, wie bei allen folgenden Alkalisalzen vor, das Barytsalz mit dem Carbonat des betreffenden Alkali's bis zur schwach alkalischen Reaction zu versetzen und das eingedampfte Filtrat mit absolutem Alkohol zu digeriren, welcher das entstandene Natriumsalz leicht aufnimmt. Ein Krystallisiren desselben ist nicht zu erreichen. Unter dem Mikroskop ist es als krystallisirt zu erkennen, doch liess sich die Form der Krystalle nicht ermitteln.

Zur Analyse wurde das Salz zwischen Thonplatten gut abgepresst.

I. 1,0677 gr. verloren bei 120 ° C. 0,0577 gr. H_2O, entsprechend 5,40 %.

Die Formel:

$$C_{10} H_{12} Br SO_3 Na + H_2O$$

erfordert 5,41 % H_2O.

II. Durch Abglühen mit Schwefelsäure ergaben 0,4570 gr. wasserfreies Salz 0,1017 gr. Na_2SO_4, entsprechend 7,21 % Na.

Die Formel $C_{10} H_{12} Br SO_3 Na$ verlangt 7,30 % Na.

Brom-o-cymol-β-sulfonsaures Kali:

$$(C_{10} H_{12} Br SO_3 K + H_2O)$$

Dasselbe wurde in gleicher Weise wie das Natronsalz dargestellt. Es ist noch wasserlöslicher als dieses, zieht sogar aus der Luft Feuchtigkeit an und zerfliesst allmälig. Es genügte daher das Trocknen auf Thon nicht, sondern es musste das Salz im Exsiccator bis zu constantem Gewicht getrocknet werden. Es ist natürlich auch nur mikrokrystallinisch.

I. 0,6554 gr. verloren bei 120 ° 0,0352 gr. H_2O, entsprechend 5,37 %.

Die Formel:

$$C_{10}H_{12}BrSO_3K + H_2O$$

verlangt 5,16 % H_2O.

II. 0,5101 gr. krystallwasserfreies Salz gaben 0,1370 gr. K_2SO_4, entsprechend 12,04 % K.

Die Formel:

$$C_{10}H_{12}BrSO_3K$$

verlangt 11,78 % K.

Brom-o-cymol-β-sulfonsaures Kupfer:

$$(C_{10}H_{12}BrSO_3)_2Cu + 5HO_2)$$

Das Kupfersalz konnte natürlich nicht auf dem Wege wie die Alkalisalze erhalten werden. Es wurde durch genauen Umsatz des Barytsalzes mit Kupfersulfat dargestellt. Es krystallisirt gleichfalls selbst aus ganz concentrirten Lösungen nicht. Nach dem Trocknen bildet es ein olivengrünes Pulver. Seine wässerige Lösung röthet Lackmus. Bei 125 ° C. schmilzt es in seinem Krystallwasser und wird allmälig wasserfrei.

1,1480 gr. verloren bei 125—130 ° C. 0,1388 gr. H_2O, entsprechend 12,10 % H_2O.

Die Formel:

$$(C_{10}H_{12}BrSO_3)_2Cu + 5H_2O$$

verlangt 12,21 % H_2O.

Brom-o-cymol-β-sulfonchlorid.

Zur Darstellung des Sulfonchlorides wurden 38 gr. vorher entwässertes Kalisalz mit 36 gr. Phosphorchlorid

(= $1^1/_2$ Mol.) in einem trockenen Kolben, der mit einer Chlorcalcium-Röhre verschlossen war, gemischt. Es trat sofort starke Erwärmung und Entwicklung von Phosphoroxychlorid ein, doch liess die Reaction bald nach und hörte schliesslich ganz auf. Es musste daher mehrere Stunden auf dem Wasserbade erwärmt werden, wobei die Masse schmilzt und die Reaction glatt vor sich geht:

$$C_{10}H_{12}BrSO_3K + PCl_5 = KCl + POCl_3 + C_{10}H_{12}BrSO_2Cl.$$

Nach Beendigung derselben wurde mit kaltem Wasser zur Zersetzung des Phosphoroxychlorides behandelt, mit Aether extrahirt und nach dem Abdunsten desselben das Chlorid als honiggelber Syrup erhalten, welcher grünliche Fluorescenz zeigt. Es hat angenehmen aromatisch-ätherischen Geruch und ist in Alkohol und Aether leicht löslich. Die Ausbeute war eine reichliche.

Die Schwefelbestimmung nach Carius lieferte:

0,5903 gr. gaben 0,4389 gr. $BaSO_4$, entsprechend 10,21 % S.

Die Formel:

$$C_{10}H_{12}BrSO_2Cl$$

erfordert 10,27 % S.

Eigenthümlicherweise ist es mir nicht gelungen, daraus das Amid zu erhalten. Die gewöhnliche Methode durch Umsatz des in absolutem Aether gelösten Chlorides mit trockenem gasförmigen Ammoniak lieferte selbst nach dreitägigem Einleiten nur das Chlorid mit allen seinen Eigenschaften zurück, und da auch die Stickstoffprüfung sowohl, als das Kochen des Körpers mit Alkali

negative Resultate ergaben, so ist sicher, dass eine Amidirung auf diesem Wege nicht zu erreichen ist.

Ich versuchte dann das Chlorid mit concentrirtem wässerigen Ammoniak in der Wärme umzusetzen. Nach längerem Digeriren damit zersetzt es sich und scheint sich zu polymerisiren, denn ich erhielt eine plastische braune Masse, die aber nach dem Auswaschen wieder nicht die Reactionen der Säureamide ergab und sich bei der Analyse frei von Stickstoff erwies.

Abspaltung der Sulfongruppe aus der Brom-o-Cymol-β-Sulfonsäure: γ-Brom-o-Cymol.

Um zu einem von dem S. 19 beschriebenen verschiedenen Bromcymole zu gelangen, schlug ich den Weg der Entsulfonirung der gebromten β-Sulfonsäure ein.

Das S. 22 beschriebene Barytsalz wurde in Wasser gelöst und in einer Retorte im Oelbade erhitzt, während gleichzeitig überhitzter Wasserdampf durch die Flüssigkeit geleitet wurde. Als die Temperatur des Oelbades 180 ° C. erreicht hatte, ging glatt mit den Wasserdämpfen ein Oel über, das schon durch seinen eigenthümlichen Anis-Geruch sich als ein Monobromderivat des Cymols verrieth. Es zeigte beim Fraktioniren den Siedepunkt 220—221 ° (uncorr.)

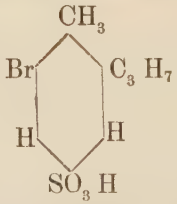
Die Brombestimmung nach Carius ergab:

0,3997 gr. gaben 0,3533 gr. Ag Br, entsprechend 0,1503 gr. Br.

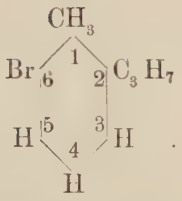
Berechnet für: $C_{10} H_{13} Br = 37{,}56$ % Br.

Gefunden: 37,59 %.

Da der gebromten Sulfonsäure (S. 21) die Struktur



zugeschrieben werden muss, so hat dieses Bromcymol, dem vorläufig der Name γ-Brom-o-Cymol gegeben sein mag, die Konstitution:



Es wäre demgemäss nach der von Claus eingeführten Bezeichnungsweise (6) Brom-o-Cymol zu nennen, bei welcher Bezeichnung von der Methylgruppe als (1) ausgegangen wird.

Einwirkung von Brom auf die o-Cymol-α-Sulfonsäure.

Dieselbe wurde in genau der gleichen Weise, wie bei der β-Sulfonsäure (s. S. 18). vorgenommen. Die Bromirung geht hier etwas langsamer von statten; die geeignetste Temperatur zur Ausführung der Reaction ist auch hier die von 60° C. Die Isolirung der entstandenen Producte geschah wie bei der β-Verbindung.

α-Brom-o-Cymol.

Auch dieses Brom-Cymol musste vor dem genauen Fractioniren erst über Aetzkali destillirt werden. Es zeigte dann den Siedepunkt 245° C. (uncorr.) und wurde als farbloses Oel von angenehmen, anisartigen, aber doch von dem des β-Bromcymols etwas verschiedenen Geruch erhalten.

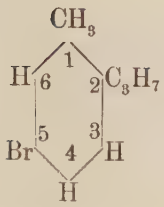
Die Brombestimmung nach Carius ergab:

0,3527 gr. lieferten 0,3106 gr. AgBr,

entsprechend 0,1321 Br, also gleich 37,45 % Br.

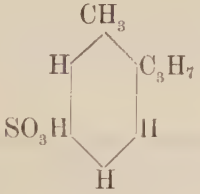
Die Formel $C_{10}H_{13}Br$ verlangt 37,56 % Br.

Was die Stellung des Bromatomes im α-Brom-Cymol und damit auch die Struktur der Cymol-α-Sulfonsäure betrifft, so ist, da die Stellungen 4 und 6, vom Methyl aus gerechnet, dem Brom im β- und γ-Bromcymol zukommen, zu vermuthen, dass das Brom im α-Bromcymol die Stellung 5 einnimmt, also zur Propylgruppe in Para-Stellung steht:



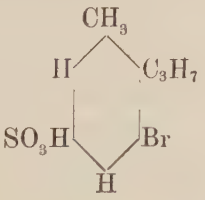
Es wäre dann besser als (5) Brom-o-Cymol zu bezeichnen.

Die Cymol-α-Sulfonsäure hat demgemäss wahrscheinlich die Struktur:

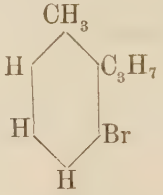


Brom-o-Cymol-α-Sulfonsäure.

Dieselbe wurde in ganz gleicher Weise gewonnen, wie dies bei der entsprechenden β-Verbindung oben geschildert ist (s. S. 20). Sie bildet auch nur einen nicht krystallisirenden Syrup, wie überhaupt die Eigenschaften der aus beiden Säuren erhaltenen Derivate eine grosse physikalische Uebereinstimmung zeigen. — Die Struktur dieser Verbindung dürfte wohl dem Schema:



entsprechen. Doch ist dieselbe, solange nicht ein experimenteller Beweis für die Constitution der α-Verbindungen geliefert ist, nicht mit der gleichen Sicherheit anzunehmen, wie die der entsprechenden β-Verbindung. Sollte obige Formel richtig sein, so müsste durch Entsulfoniren sich daraus das vierte Brom-o-Cymol erhalten lassen:



Leider reichte das mir zu Gebot stehende Material zu diesem Versuch nicht mehr aus.

Brom-o-Cymol-α-sulfonsaurer Baryt

$(C_{10}H_{12}BrSO_3)_2Ba + H_2O)$

Da das Barytsalz der o-Cymol-α-Sulfonsäure so gut und leicht krystallisirt, so hoffte ich, bei dem gebromten Salze eine gleiche Eigenschaft wahrzunehmen. Es ist nun merkwürdig, dass dieser Verbindung durch den Eintritt des Bromatomes diese Eigenschaft verloren gegangen ist. Der brom-o-cymol-α-sulfonsaure Baryt ist nur unter dem Mikroskope als krystallisirt zu erkennen. Er ist auch sehr wasserlöslich und löst sich auch in Alkohol leicht.

Die Analyse ergab:

I. 0,9003 gr. verloren bei 110 - 120° C.
0,0029 gr. H_2O, entsprechend 2,54 %.

Die Formel $(C_{10}H_{12}BrSO_3)_2$ Ba + H_2O verlangt 2,44 % H_2O.

II. 0,5004 wasserfreies Salz lieferten
0,1619 $BaSO_4$, entsprechend 0,09517 Ba.

Berechnet für $(C_{10}H_{12}BrSO_3)_2$ Ba = 19,00 % Ba,
gefunden 19,05 %.

Brom-o-Cymol-α-sulfonsaures Natrium

($C_{10}H_{12}BrSO_3Na + H_2O$)

Dasselbe wurde wie das der β-Verbindung dargestellt. Es krystallisirt gleichfalls weder aus Wasser noch aus Alkohol und muss durch Abdampfen des Lösungsmittels gewonnen werden.

Die Analyse ergab:

I. 0,6074 gaben bei 120° 0,0323 H_2O ab, entsprechend 5,32 %.

Die Formel $C_{10}H_{12}BrSO_3Na + H_2O$ erheischt 5,41 % H_2O.

II. 0,4873 entwässertes Salz lieferten 0,1100 Na_2SO_4, entsprechend 0,03563 Na.

Berechnet für $C_{10}H_{12}BrSO_3Na$ = 7,30 % Na,
gefunden 7,31 %.

Brom-o-Cymol-α-sulfonsaures Kali.

($C_{10}H_{12}BrSO_3K + H_2O$.)

Dieses Salz wurde aus dem Barytsalz in beschriebener Weise gewonnen.

Es ist weniger hygroskopisch als das entsprechende β-Salz und zerfliesst nicht so leicht an der Luft. Unter dem Mikroskop sind deutlich Aggregationen von Krystallen erkennbar.

Die Analyse lieferte:

I. 0,5078 gaben bei 120° 0,0261 H_2O ab, entsprechend 5,14 %.

II. 0,7566 lieferten in gleicher Weise 0,0365 H_2O, entsprechend 4.83 %.

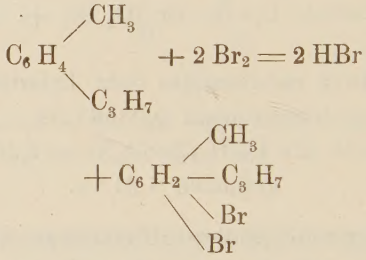
Die Formel $C_{10}H_{12}BrSO_3K + H_2O$ verlangt 5,16 % H_2O.

III. 0,3241 wasserfreies Salz gaben 0,0854 K_2SO_4, entsprechend 0,03829 K.

Berechnet für $C_{10}H_{12}BrSO_3K$ = 11,78 % K,
gefunden 11,81 %.

Dibrom-o-Cymol.

Durch Einwirken zweier Moleküle Brom auf das o-Cymol kann man leicht ein Di-Bromderivat desselben erhalten:



Die Reaction wurde in Chloroformlösung mit Eisen als Halogenüberträger vorgenommen; sie vollzieht sich glatt und leicht und nachdem das Produkt auf gewöhnliche Weise behandelt war, erhielt ich das Dibrom-o-Cymol als gelblich gefärbte Flüssigkeit von angenehm ätherischem Geruch. Sein Siedepunkt liegt bei 285 °.

Da dieser Körper schon hinsichtlich seiner Oxydationsfähigkeit und sonstiger Eigenschaften eingehend von Dyckerhoff[1]) studirt worden ist, so unterliess ich weitere Versuche in dieser Richtung.

---

[1]) S. dessen Dissertation pag. 21 ff.

Sulfonirung des Mono-Brom-Cymol

von Seite 13.

Der Siedepunkt des durch direktes Bromiren des Cymols erhaltenen Derivates lag, wie erwähnt, zwischen 220 und 243 °. Hierdurch war die Vermuthung nahe gelegt, dass dasselbe ein Gemenge von β-Bromcymol (Siedepunkt 242—243 °) u. γ-Bromcymol (Sdp. 220—221 °) ist. Um hiefür eine Bestätigung zu finden, sulfonirte ich das direkt bromirte Cymol in der Hoffnung, die entstehenden gebromten Sulfonsäuren trennen und durch Entsulfoniren dann die das Bromcymol von S. 12 zusammensetzenden isomeren Bromcymole daraus isoliren zu können.

Das direkt bromirte Ortho-Cymol wurde mit rauchender Schwefelsäure in gelinder Wärme behandelt. Die Reaction geht hier natürlich nicht ganz glatt von statten; ist sie einmal eingetreten, so wird sie sehr oft stürmisch.

Nach Beendigung derselben wurde die Masse in Wasser gegossen und daraus die Barytsalze in bekannter Weise dargestellt. Dieselben zeigten die gleichen physikalischen Eigenschaften und Löslichkeitsverhältnisse wie die Barytsalze der gebromten α- und β-Sulfonsäure. Eine Trennung und nähere Untersuchung der Einzelnen war mir aber unmöglich, da das Salzgemenge sich in ganz gleicher Weise gegen alle angewandten Lösungsmittel verhielt und musste ich daher auf diese experimentelle Bestätigung meiner Vermuthung Verzicht leisten.

Vorstehende Arbeit ist im Laboratorium der Universität Freiburg i. B. ausgeführt worden. Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. Claus, sowie Herrn Prof. Dr. Willgerodt für die mir bei Ausführung derselben bereitwilligst gewährte Unterstützung ergebenst zu danken.